

УДК 621.384.668.83

НОВЫЙ ПРИБОРНЫЙ КОМПЛЕКС «КОНЦЕНТРИРУЮЩАЯ ЦЕНТРИФУГА – МАСС-СПЕКТРОМЕТР»

© А.Ф. Кузьмин, Д.И. Арсеньев, Н.С. Белов, Д.Ф. Клещевников, Э.А. Шевачева, А.К. Калитеевский*, Н.П. Глухов*, О.Н. Годисов*, В.П. Лисейкин*, Л.П. Мязин*
 Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург
 * Научно-технический центр "Центротех-ЭХЗ", Минатом РФ

Поступила в редакцию 15 мая 1999 г.

Впервые в практике мирового аналитического приборостроения специалистами Института аналитического приборостроения РАН и Научно-технического центра "Центротех-ЭХЗ" Министерства атомной промышленности России предложен, апробирован и экспериментально изучен принцип масс-спектрометрического анализа микроконцентраций примесей в газах в реальном масштабе времени при их концентрировании в гравитационном поле ультрацентрифуги перед введением в масс-спектрометр [1].

Принцип работы приборного комплекса "Концентрирующая центрифуга – масс-спектрометр (КЦ-МС)" [2, 3], сводится к следующему. Анализируемая газовая проба непрерывно вводится в ротор газовой ультрацентрифуги специальной конструкции, созданной на основе газовых ультрацентрифуг, разработанных для разделения изотопов урана. В гравитационном поле этой центрифуги, по величине приближающемся к миллиону g , создается пространственное распределение компонент в радиальном направлении, зависящее от величины их молекулярного веса. В итоге, вблизи стенки ротора концентрация более тяжелых компонент возрастает, а вблизи оси ротора – снижается по сравнению с исходной. Процессы в роторе организованы таким образом, что эффект разделения многократно мультиплицируется, так

что при разности молекулярных масс примерно в 100 а.е.м. коэффициенты обогащения на одиночном концентраторе могут достигать величин, равных нескольким тысячам. Через специальное согласующее устройство (газовый интерфейс) без нарушения процессов, протекающих в роторе, обогащенная газовая проба в реальном масштабе времени подается на анализ в масс-спектрометр, так что весь процесс обогащения непрерывно контролируется на дисплее компьютера масс-спектрометра. Нарастание концентраций микропримесей во времени носит экспоненциальный характер, время полного установления стационарных значений обычно составляет 20-30 мин. Блок-схема приборного комплекса КЦ-МС представлена на рис. 1.

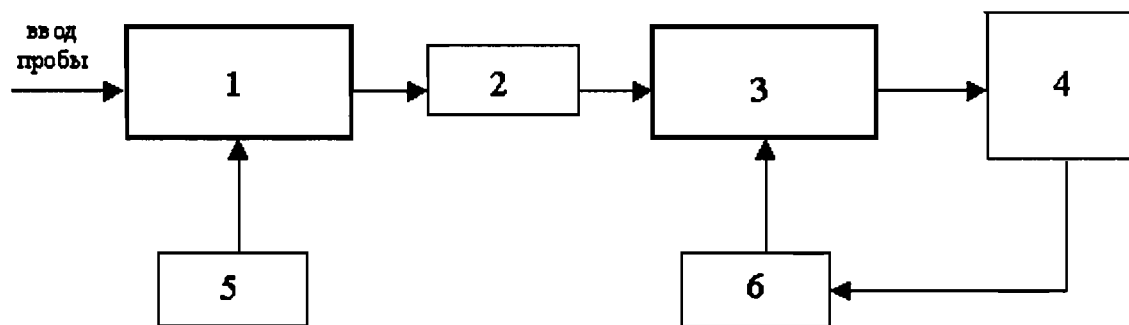


Рис. 1. Блок-схема приборного комплекса КЦ-МС.

1 – концентрирующая центрифуга, 2 – газовый интерфейс для безынерционной передачи обогащенной пробы на анализ в масс-спектрометр, 3 – высокочувствительный малогабаритный квадрупольный масс-спектрометр, 4 – устройство управления работой комплекса и регистрации результатов измерений на основе персонального компьютера, 5 и 6 – соответственно, устройства электронного питания концентрирующей и масс-спектрометрической частей комплекса КЦ-МС

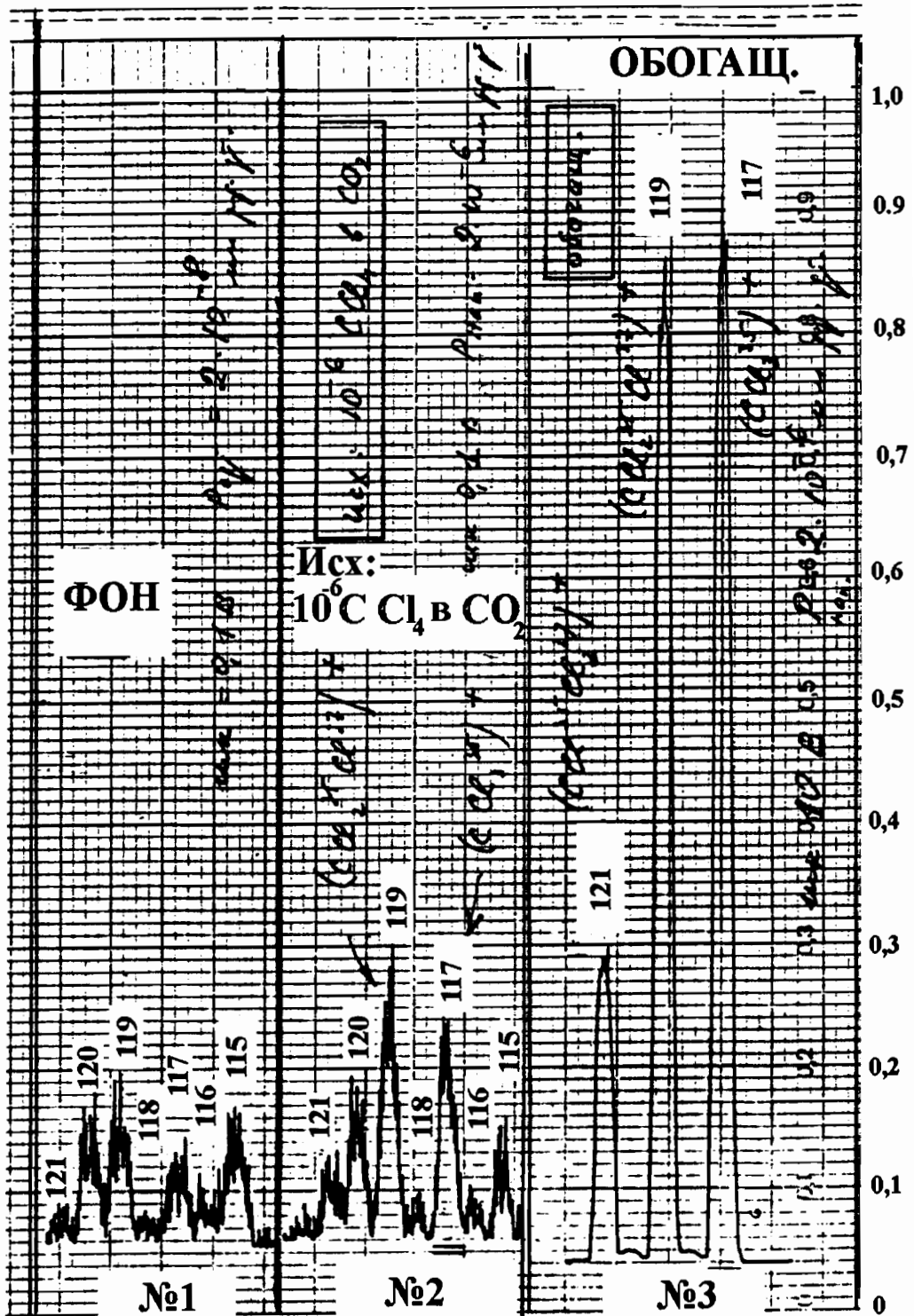


Рис. 2. Исходный и обогащенный масс-спектры микропримеси CCl_4 в CO_2 .
 № 1 – остаточный спектр масс-спектрометра (шкала 0,1 В, $P_{\text{ост}} = 2 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст.),
 № 2 – спектр при прямом вводе смеси в масс-спектрометр (шкала 0,1 В,
 $P_{\text{нач}} = 2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.), № 3 – спектр при вводе смеси в масс-спектрометр через
 концентратор (шкала 10 В, $P_{\text{нач}} = 2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.)

Двумя важнейшими достоинствами комплекса КЦ-МС, обусловленными самим принципом его действия, являются его универсальность, т.е. независимость величин коэффициентов обогащения от химической природы вещества микропримеси, а также его предельно высокая чувствительность. Последняя обеспечивается, во-первых, за счет такого универсального высокочувствительного детектора, каковым является даже простой масс-спектрометр, и, во-вторых, выбором требуемых значений коэффициентов обогащения концентрирующей части. Если одной ступени концентрирования для достижения требуемых значений чувствительности недостаточно (обычно для одиночного концентратора максимальный коэффициент обогащения $K_{об} \approx 10^3$), допускается каскадирование. При этом коэффициенты обогащения ступеней перемножаются. Так, для приведенного выше примера коэффициент обогащения для каскадной схемы соединения двух концентраторов составит $K_{об} \approx 10^6$, и на соответствующие порядки будет снижен порог обнаружения микропримесей, обеспечиваемый комплексом КЦ-МС.

Разработаны в макетном исполнении два типа комплексов КЦ-МС: для измерения микроконцентраций легких примесей в тяжелой газовой матри-

це и для измерения микроконцентраций тяжелых примесей в легкой газовой матрице (типа воздуха).

На рис. 2 представлены результаты измерения микропримеси четыреххлористого углерода CCl_4 при его концентрации 1 ppm в углекислом газе CO_2 , полученные при вводе исходной смеси непосредственно в масс-спектрометр, а затем — через одиночный концентратор в масс-спектрометр. При одинаковом давлении анализируемой смеси в масс-спектрометре и прочих неизменных режимах, в первом случае сигнал от примеси CCl_4 по фрагменту $C^{35}Cl_3^+$ массой 117 а.е.м. (масс-спектр №2) за вычетом собственного фона масс-спектрометра (масс-спектр №1) составил 8 мВ. В случае, когда анализируемая смесь вводилась в масс-спектрометр через концентратор, интенсивность пика $C^{35}Cl_3^+$ составила величину 8,1 В (масс-спектр №3). Таким образом, за счет обогащения сигнал от CCl_4 возрастал примерно в 1000 раз, и пики этой микропримеси по интенсивности достигали величин основных пиков масс-спектра.

На рис. 3 представлена экспериментально полученная зависимость коэффициента обогащения для различных микропримесей от разности молекулярных весов газовой матрицы и микропримеси.

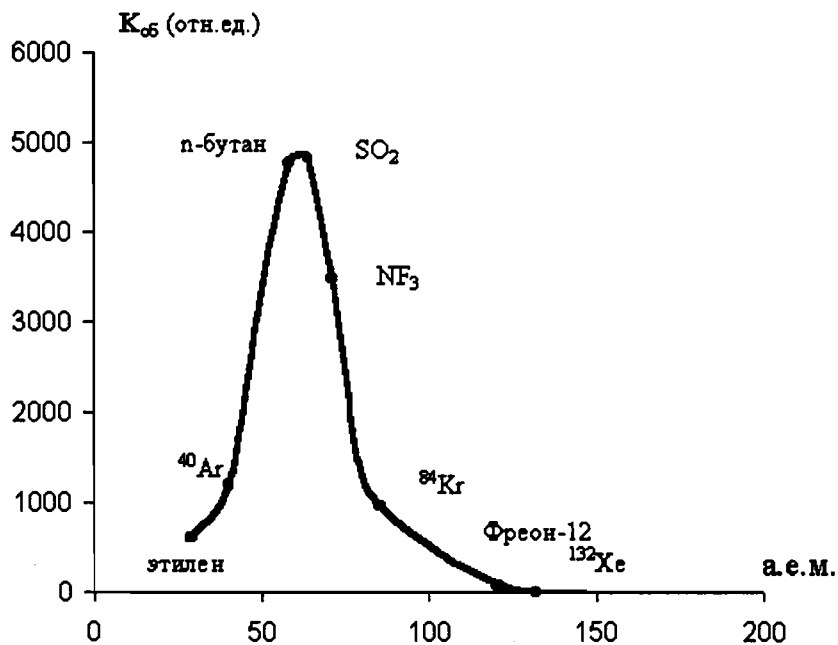


Рис. 3. Зависимость коэффициентов обогащения микропримесей с различными молекулярными весами в шестифтористой сере от разности молекулярных весов газовой матрицы и микропримеси

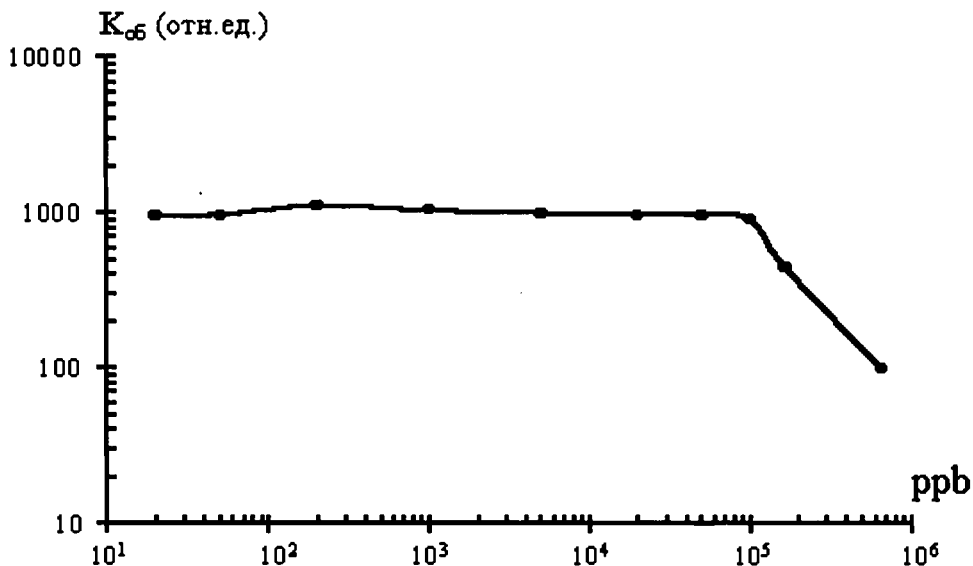


Рис. 4. Зависимость коэффициента обогащения одиночного концентратора от величины исходной концентрации микропримеси SF_6 в N_2

В качестве газовой матрицы использовалась шестифтористая сера SF_6 ($m = 146$ а.е.м.), в качестве микропримесей использовались этилен ($m = 28$ а.е.м.), моноизотоп аргона ($m = 40$ а.е.м.), n-бутан ($m = 58$ а.е.м.), двуокись серы ($m = 64$ а.е.м.), трифторид азота ($m = 71$ а.е.м.), моноизотоп криптона ($m = 84$ а.е.м.), фреон-12 ($m = 121$ а.е.м.), моноизотоп ксенона ($m = 132$ а.е.м.). Измерения проводились на комплексе с одиночным концентратором. Полученная кривая является характеристикой концентратора, позволяющей по величине выходного сигнала масс-спектрометра определить исходную концентрацию микропримеси при ее измерении комплексом КЦ-МС.

Зависимость коэффициента обогащения концентратора от величины исходной концентрации микропримеси представлена на рис. 4.

Из приведенных данных следует, что коэффициент обогащения постоянен (в пределах 10%) при исходных концентрациях примеси менее 100 ppb (10^4 отн. ед.). Приведенная зависимость получена на бинарной смеси $N_2 - SF_6$, где в качестве примеси использовалась шестифтористая сера. Следует отметить, что относительно невысокая стоимость концентратора (порядка 10 тыс. дол. США), обладающего высокими величинами коэффициентов обогащения, открывает возможность использовать в комплексе КЦ-МС упрощенные малогабаритные масс-спектрометры и создавать аппаратуру для контроля микропримесей с порогами обнаружения микрокомпонент в ppb-ppb областях concentra-

ций, адекватную возможностям универсальных масс-спектрометрических систем стоимостью 300 - 500 тыс. дол. США (стоимость эквивалентного комплекса КЦ-МС — порядка 40-50 тыс. дол. США).

По сравнению с масс-спектрометрами с обогатителями на силиконовых мембранах и комплексами газовой хроматограф — масс-спектрометр, комплекс КЦ-МС обладает следующими преимуществами:

- отсутствие селективности обогащения;
- более высокие коэффициенты обогащения;
- отсутствие эффектов "проскока" наиболее легкокипящих компонент при накоплении на сорбентах;
- отсутствие эффектов химического взаимодействия анализируемых веществ с неподвижной фазой хроматографических колонок;
- отсутствие разложения некоторых веществ как при взаимодействии с неподвижной фазой хроматографических колонок, так и в термодесорберах хроматосов при применении методик анализа с использованием криофокусировки.

Возможными областями применения приборного комплекса КЦ-МС являются:

- мониторинг окружающей воздушной среды в городах и промышленных зонах;

- контроль герметичности технологических линий на предприятиях, ведущих работу с токсичными материалами, например, осуществляющих уничтожение химического и ядерного оружия;

- технологический контроль при глубокой очистке газов, используемых для получения особо чистых материалов как исходного сырья для производства изделий микроэлектроники и волоконной оптики;

- криминалистика, таможенный контроль, поиск следов взрывчатых и наркотических веществ;

- допинг-контроль;

- диагностический контроль ранних стадий заболеваний человека по наличию микроконцентраций веществ – маркеров в выдохе человека и при кожном газообмене;

- изготовление и аттестация газов-эталонов и эталонных газовых смесей.

Результаты работ по созданию аналитического приборного комплекса "Концентрирующая центрифуга – масс-спектрометр" были представлены в 1997 г. на Международной выставке "Эврика-97" в Брюсселе и удостоены *Золотой медали*.

В 1998 г. на *Парижском Салоне Изобретений (конкурс Ленин)* разработке был присужден *Гран При*. Работы по созданию комплекса КЦ-МС получили высокую оценку Президента РАН [4].

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Калитеевский А.К., Кузьмин А.Ф., Николаев В.И., Сергеев В.И.* Патент РФ № 2064205, Масс-спектрометр для анализа примесей в газах и парах. // Бюллетень изобр. 1996 г. N 20.
2. *Kaliteevsky A.K., Sergeev B.I., Kuzmin A.F., Godisov O.N.* The elaboration and investigation of mass-spectrometry method with previously enrichment by centrifuge-concentrator for control microimpurities content in the super pure gases // Problems of materials technology and media purification in conversion programs of the Russian Federation Minatom. 1994. M. Minatom. 48 p.
3. *Калитеевский А.К., Кузьмин А.Ф., Лисейкин В.П., Годисов О.Н.* Микропримеси "под колпаком" // Наука в России. 1997. N6. С.40.
4. *Осинов Ю.* // Поиск. 1996. N 14.

A NEW COMPLEX OF INSTRUMENTATION: "CENTRIFUGE – MASS SPECTROMETER"

**A.F. Kuzmin, D.I. Arseniev, N.S. Belov, D.F. Kleschevnikov, E.A. Shevatcheva,
A.K. Kaliteevski*, N.P. Glukhov*, O.N. Godisov*, V.P. Liseikin*, L.P. Myasin***
Institute for Analytical Instrumentation RAS, St.Petersburg
**Scientific-Technical Center "Centrotekh-EChZ", Minatom RF*

Specialists of Institute of Analytical Instrumentation RAS and Scientific Technical Center "Centrotex-EChZ" of the Ministry of Atomic Industry of Russian Federation have jointly proposed, tested and experimentally studied the principle of mass-spectrometric analysis of trace concentrations of impurities in gases in real-time using their enrichment in ultracentrifuge gravity field prior to injection into a mass spectrometer [1].